

嘱託人溝部孝彦は、本公証人の面前で、別添文書に署名した。



よって、これを認証する。

平成15年 9月 11日、本公証人役場において
東京都千代田区内幸町2丁目1番1号 霞ヶ関公証役場
東京法務局所属

公 証 人
Notary

今井良児
RYOJI IMAI

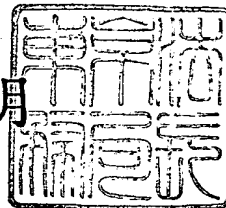


証 明

上記署名は、東京法務局所属公証人の署名に相違ないものであり、かつ、その押印は、
真実のものであることを証明する。

平成15年 9月 11日

東京法務局長 寶金敏明



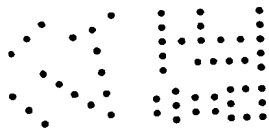
APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: JAPAN
This public document
2. has been signed by RYOJI IMAI
3. acting in the capacity of Notary of the Tokyo Legal Affairs Bureau
4. bears the seal/stamp of RYOJI IMAI
Certified
5. at Tokyo
6. SEP 11 2003
7. by the Ministry of Foreign Affairs
8. 03- N0009829
9. Seal/stamp:
10. Signature



S. Hagiwara

Shinichi HAGIWARA
For the Minister for Foreign Affairs



Declaration

I, Takahiko MIZOBE, Chartered Patent Attorney of Furuya & Co. located at Hamacho-Hanacho Building 6th Floor, 2-17-8, Nihonbashi-Hamacho, Chuo-ku, Tokyo 103-0007, Japan, do hereby solemnly and sincerely declare:

1. That I am well acquainted with the Japanese and English languages;
2. That the attached English document is a true, full and correct translation into English of the Japanese patent application No. 2000-361125 filed on November 28, 2000, the priority document; and
3. That I make this solemn declaration conscientiously, believing the same to be true and correct.

on the date of September 11, 2003

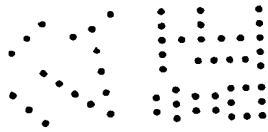
By Takahiko MIZOBE

This is to certify that this document
was subscribed before me by the above-named
person(s) on this day. SEP 11 2003



KYOJI IMAI
NOTARY

NO. 1-1, 2-CHOME UCHISAIWAICHO
CHIYODAKU TOKYO JAPAN



Patent Office

Japanese Government

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this office.

Date of Application: November 28, 2000

Application Number: patent application No. 2000-361125

Applicant: Kao Corporation

June 20, 2001

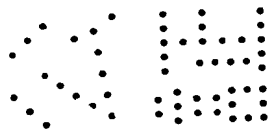
Commissioner

Patent Office

Mr. Kozo OIKAWA

Shusho No.

Shushotoku 2001-305347



[Designation of the Document] Patent Application

[Reference Number] 100KO203

[Application Date] November 28, 2000

[Addressee] Commissioner of the Patent Office

[IPC] C04B 24/32

[Inventor]

[Address or Residence] c/o Kao Corporation, Research
Laboratories, 1334, Minato,
Wakayama-shi, Wakayama

[Name] Daisuke SHIBA

[Inventor]

[Address or Residence] c/o Kao Corporation, Research
Laboratories, 1334, Minato,
Wakayama-shi, Wakayama

[Name] Kyoichi SHIROTA

[Applicant]

[Identification Number] 000000918

[Name] Kao Corporation

[Agent]

[Identification Number] 100063897

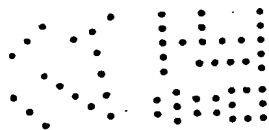
[Patent Attorney]

[Name] Kaoru FURUYA

[Telephone Number] 03 (3663) 7808

[Elected Agent]

[Identification Number] 100076680



[Patent Attorney]

[Name]

Takahiko MIZOBE

[Elected Agent]

[Identification Number]

100087642

[Patent Attorney]

[Name]

Satoshi FURUYA

[Elected Agent]

[Identification Number]

100091845

[Patent Attorney]

[Name]

Shinji MOCHIDA

[Elected Agent]

[Identification Number]

100098404

[Patent Attorney]

[Name]

Kazumasa YOSHITSUNE

[Designation of the Payment]

[Number of the Deposit]

010685

[Amount of the Payment]

21,000yen

[List of the Exhibit]

[Name of the Subject]

Specification

1

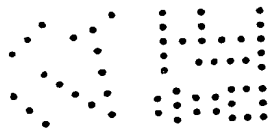
[Name of the Subject]

Abstract

1

[Request of the proof]

yes



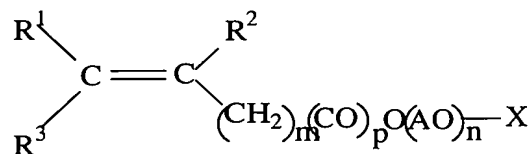
[Document name] SPECIFICATION

[The name of the invention] POWDER DISPERSANT FOR HYDRAULIC COMPOSITIONS

[Claims]

[Claim 1]

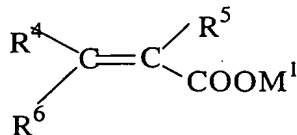
A powdery dispersant for a hydraulic composition, which comprises at least one copolymer obtainable by polymerizing at least one vinyl monomer (a) represented by the formula (1):



(1)

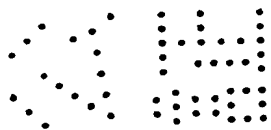
wherein R^1 and R^2 represent a hydrogen atom or a methyl group, R^3 represents a hydrogen atom or $-\text{COO}(\text{AO})_n\text{X}$, m is a number of 0 to 2, p is a number of 0 or 1, AO represents a C_{2-4} oxyalkylene group or an oxystyrene group, n is the average mole number and is a number of 2 to 300 and X represents a hydrogen atom or a C_{1-18} alkyl group;

with at least one vinyl monomer (b) represented by the formula (2):



(2)

wherein R^4 , R^5 and R^6 are the same as or different from one another



and each represent a hydrogen atom, a methyl group or $-(CH_2)_{m_1}COOM^2$ in which $-(CH_2)_{m_1}COOM^2$ may be combined with $-COOM^1$ or another $-(CH_2)_{m_1}COOM^2$ to form an anhydride, M^1 and M^2 of these groups not being present, M_1 and M_2 represent a hydrogen atom or a monovalent metal and m_1 is a number of 0 to 2,

in which the average mole number of C_{2-4} oxyalkylene groups or oxystyrene groups added to the dispersant molecule is 50 to 300, $(a)/[(a) + (b)] \times 100$ ranges from 0 to 45 (mole%) and at least part of the copolymer is a monovalent metal salt.

[Claim 2]

The powdery dispersant according to claim 1, which comprises a copolymer in which the ratio of the total monomer (a) to the total monomer (b) is 98 to 100 percent by weight.

[Claim 3]

A hydraulic composition comprising the powdery dispersant described in claim 1 or 2 and a hydraulic composition.

[Detailed description of the invention]

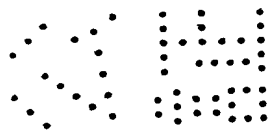
[0001]

The present invention relates to a powdery dispersant for hydraulic compounds such as cement, gypsum etc., particularly grout mortar and a hydraulic composition comprising the same.

[0002]

[Prior Art]

As a dispersant for hydraulic compounds, a monovalent metal salt of a polycarboxylic acid-based copolymer has been used usually as a liquid product because of its high

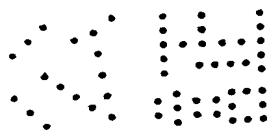


dispersibility. For further improvement of convenience, the metal salt is formed into a powdery dispersant, and a product comprising this powdery dispersant premixed with powdery materials such as hydraulic compounds, aggregate etc. has been developed. As the method of obtaining a powdery dispersant, JP-B 2669761 discloses a method of spray-drying a liquid polycarboxylic acid-based copolymer and an inorganic powder. JP-A 9-309756 discloses a method of converting a copolymer consisting of a polyalkylene glycol alkenyl ether having a few alkylene oxide molecules added thereto and maleic anhydride into a polyvalent metal salt. JP-A 2000-26145 discloses a method of dry-powdering a (meth)acrylate-based cement dispersant having a specific structure wherein the average number of alkylene oxide molecules added is 20 to 109.

[0003]

[Problem to be solved by the invention]

The powdery dispersant is required to have the long-term shelf stability thereof prior to use, that is, the absence of adhesion (pressure resistance) attributable to the pressure in a package and the absence of adhesion and deterioration in dispersibility (humidity resistance) attributable to moisture absorption, but the conventional powdery dispersants, particularly comprising a monovalent metal salt of polycarboxylic acid-based copolymer, are still poor in pressure resistance and humidity resistance. Further, when dry powdering is conducted industrially, it is important that the viscosity of an aqueous solution of starting materials is not

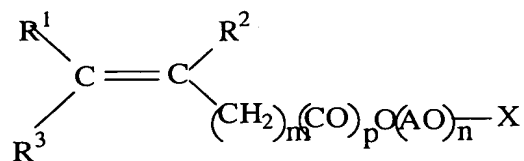


increased to such an extent as not to hinder pumping etc., and further when the powdery dispersant is used in grout mortar, the resulting hydraulic composition just after kneading is required to have high flowability and suitable separation resistance, but the conventional dispersants are still not satisfactory for these requirements.

[0004]

[Means to solve the problem]

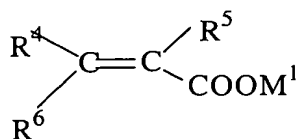
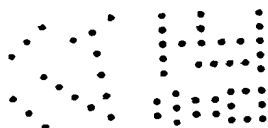
The dispersant (I) is a powdery dispersant for a hydraulic composition, which comprises at least one copolymer obtainable by polymerizing at least one vinyl monomer (a) represented by the formula (1):



(1)

wherein R^1 and R^2 represent a hydrogen atom or a methyl group, R^3 represents a hydrogen atom or $-\text{COO}(\text{AO})_n\text{X}$, m is a number of 0 to 2, p is a number of 0 or 1, AO represents a C_{2-4} oxyalkylene group or an oxystyrene group, n is the average mole number of added groups and is a number of 2 to 300 and X represents a hydrogen atom or a C_{1-18} alkyl group;

with at least one vinyl monomer (b) represented by the formula (2):



(2)

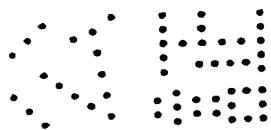
wherein R^4 , R^5 and R^6 are the same as or different from one another and each represent a hydrogen atom, a methyl group or $-(\text{CH}_2)_{m_1}\text{COOM}^2$ in which $-(\text{CH}_2)_{m_1}\text{COOM}^2$ may be combined with $-\text{COOM}^1$ or another $-(\text{CH}_2)_{m_1}\text{COOM}^2$ to form an anhydride, M^1 and M^2 of these groups not being present, M^1 and M^2 represent a hydrogen atom or a monovalent metal and m_1 is a number of 0 to 2,

in which the average mole number of C_{2-4} oxyalkylene groups or oxystyrene groups added to the dispersant molecule is 50 to 300, the ratio of monomer (a) to monomer (b) ranges in $(a)/[(a) + (b)] \times 100$ of 10 to 50 (mole %) and at least part of the copolymers is a monovalent metal salt.

[0009]

[Embodiment of the invention]

The present inventors attempted to determine the most suitable structure of the polycarboxylic acid-based dispersant to perform a good balance between pressure resistance and humidity resistance. As a result, the present inventors found that the added mole number of C_{2-4} oxyalkylene groups or oxystyrene groups (referred to hereinafter as specific AO groups) being present in the dispersant and the copolymer molar

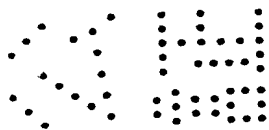


ratio M_a (mole-%) of the monomer (a) in the dispersant are very significant to pressure resistance and humidity resistance. That is, pressure resistance tends to get more improved as the number of specific AO groups added increases and M_a decreases. Humidity resistance, on the other hand, tends to get more improved as the number of specific AO groups added increases and M_a increases. Then, the average number n_m of the specific AO groups added to the dispersant have been defined as 50 to 300, and M_a as 10 to 50 mole % to achieve a good balance between pressure resistance and humidity resistance. In the dispersant satisfying this definition, the present inventors have further defined use of a monovalent metal salt of said copolymer in order to achieve a good dispersibility. Hereinafter, the monomers (a) and (b), the copolymers etc. are described.

[0010]

[Monomer (A)]

The monomer (A) represented by formula (1) includes (half)esterified products of a polyalkylene glycol terminated by an alkyl group, such as methoxypolyethylene glycol, methoxypolypropylene glycol, methoxypolybutylene glycol, methoxypolystyrene glycol and ethoxypolyethylene polypropylene glycol with (meth)acrylic acid or maleic acid; etherified products thereof with 3-methyl-3-butenyl alcohol or (meth)allyl alcohol; or adducts having ethylene oxide or propylene oxide added to (meth)acrylic acid, maleic acid, 3-methyl-3-butenyl alcohol or (meth)allyl alcohol. R_3 is



preferably a hydrogen atom, p is preferably 1, and m is preferably 0. AO is preferably an oxyethylene group. The monomer (a) is preferably an esterified product of alkoxy, particularly methoxypolyethylene glycol with (meth)acrylic acid. Two or more monomers (a) different in "n" may be used as a mixture thereof. n is preferably 5 to 200, more preferably 8 to 150.

[0011]

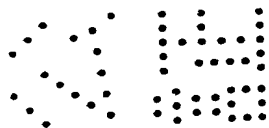
<Monomer (b)>

The monomer (b) represented by formula (2) is preferably a monocarboxylic acid monomer such as (meth)acrylic acid, crotonic acid etc., a dicarboxylic acid monomer such as maleic acid, itaconic acid, fumaric acid etc., or an anhydride thereof or a monovalent metal salt thereof, for example an alkaline metal salt, more preferably (meth)acrylic acid or a maleic acid, monovalent salt thereof, maleic acid or a maleic anhydride, more preferably (meth)acryl acid or an alkali metal salt thereof such as sodium salt, potassium salt etc.

[0012]

<Copolymer>

The copolymers used in the powdery dispersant of the present invention can be produced in a known method by using the monomers (a) and (b). A plurality of monomers (a) and (b) can be used. Examples of methods for producing the same include solution polymerization methods exemplified in Japanese Patent Application Laid-Open No. 59-162163, Japanese Patent Application Laid-Open No. 62-70250, Japanese Patent



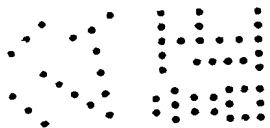
Application Laid-Open No. 62-78137 and US Patent Nos. 4870120 and 5137945. That is, the copolymers can be produced by polymerizing the vinyl monomers (a) and (b) in the ratio defined above in a suitable solvent. For example, the monomers may be reacted at 50 to 100 °C for 0.5 to 10 hours in a nitrogen atmosphere in water or C₁₋₄ lower alcohol in the presence of a polymerization initiator such as ammonium persulfate, hydrogen peroxide etc. and if necessary in the presence of sodium hydrogen sulfite, mercaptoethanol etc.

[0013]

For production of the copolymers of the present invention, copolymerizable monomers such as acrylonitrile, (meth)acrylamide, styrene, alkyl (meth)acrylates (C₁₋₁₂ acrylates which may have a hydroxyl group), methallyl sulfonic acid, styrene sulfonic acid, phosphoethyl methacrylate and sulfoethyl methacrylate can be used in combination with the monomers (a) and (b), but the starting monomers comprise preferably 98 to 100 % by weight of the monomers (a) and (b).

[0014]

The weight average molecular weight of the copolymers used in the powdery dispersant of the present invention [determined using polyethylene glycol standards in gel permeation chromatography with columns G4000 PWXL + G2500 PWXL (Tosoh Corp.) and eluent 0.2 M phosphate buffer/acetonitrile = 7/3 (ratio by volume)] is preferably in the range of 6,000 to 1,000,000, more preferably 10,000 to 200,000 and most preferably 55,000 to 150,000 from the viewpoint of



dispersibility and surface hardness.

[0015]

At least part of the copolymer of the present invention forms a monovalent metal salt. The salts may be derived from monomers or formed through neutralization after copolymerization reaction. The monovalent metal is preferably an alkali metal, more preferably sodium. The degree of neutralization is preferably 40 to 100 %, more preferably 50 to 90 % and most preferably 50 to 80 %.

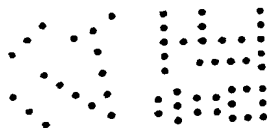
[0016]

In the powdery dispersant of the present invention, a plurality of copolymers different in n_m and M_a can be used. If necessary, acid-form copolymers which are not monovalent metal salts can also be used in combination.

[0017]

<Powdery dispersant>

The resulting copolymers can be used as the dispersant after being powdered in a usual manner. Specifically, a spray drying method, a film drying method etc. can be mentioned. When the monomer (a) where n is 110 or more is used, it is preferable that a sticky film of the polycarboxylic acid copolymers is formed on a support, and the film is powdered by reducing the viscosity of the film. At the time of production, the copolymers can be powdered if necessary together with organic and/or inorganic compounds as carriers, but these carriers are preferably not used. The organic compounds are preferably high-molecular compounds, and the inorganic



compounds are preferably blast furnace slag, siliceous sand, silica powder, fly ash and calcium carbonate. When carriers are used, the amount thereof in the finally obtained powdery dispersant is preferably 1 to 80 % by weight, particularly 5 to 30 % by weight.

[0018]

In the powdery dispersant of the present invention, the average number n_m of specific AO molecules added is 50 to 300, and for pressure resistance and humidity resistance, the n_m is 60 or more, preferably 70 or more, more preferably 75 or more and most preferably 80 or more. For pressure resistance and pumping during production of the copolymers, the n_m is 150 or less, preferably 130 or less, more preferably 115 or less, much more preferably 100 or less.

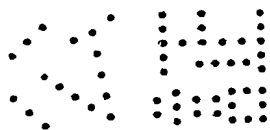
[0019]

In the powdery dispersant, the ratio M_a of the total monomer (a) to the sum total of the monomers (a)+(b) may be $(a)/[(a) + (b)] \times 100$ in the range of 10 to 50 mole %, preferably 15 mole % or more for powder drying and humidity resistance, more preferably 20 mole % or more. For pressure resistance, the M_a is preferably 45 mole % or less.

[0020]

The n_m and M_a can also be calculated from the ratio of charged monomers (a) to (b) or determined by analyzing the final dispersant in $^1\text{H-NMR}$. In the present invention, the n_m and M_a of the dispersant were determined by analysis in $^1\text{H-NMR}$.

In molecular design where two or more monomers different



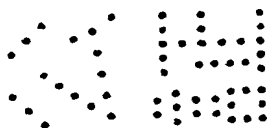
in "n" are used as the monomer (a), the n_m can be approximately estimated from the ratio of Σ [mole-% of the monomer (a) of number j of added AO molecules^xnumber j of added AO molecules to Σ [mole-% of the monomer (a) of number j of added AO molecules]

[0021]

From the viewpoint of anti-foaming properties, an anti-foaming agent is desirably added to the powdery dispersant of the present invention. The anti-foaming agent includes those based on lower alcohols such as methanol and ethanol, silicones such as dimethyl silicone oil and fluorosilicone oil, mineral oils such as materials compounded with mineral oils and surfactants, phosphates such as tributyl phosphate, fatty acids or esters thereof, such as oleic acid, sorbitan oleic acid monoester, sorbitan oleic acid monoester, polyethylene glycol fatty ester and polyethylene/polypropylene glycol fatty ester, and nonionic materials such as polypropylene glycol, and polyethylene/polypropylene glycol alkyl ether. The anti-foaming agent is preferably fatty acids or esters thereof, more preferably polyethylene/polypropylene glycol fatty esters. The amount of the anti-foaming agent added to the powdery dispersant is preferably 0.01 to 10 % by weight, more preferably 0.05 to 5 % by weight and most preferably 0.1 to 3 % by weight.

[0022]

From the viewpoint of water solubility for practical use, the powdery dispersant of the present invention comprises preferably 50 to 100 % by weight, more preferably 70 to 100 % by weight and most preferably 90 to 100 % by weight of the powdery



dispersant whose particle diameter is 500 μm or less.

[0023]

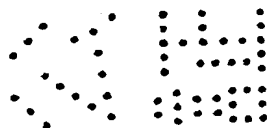
The powdery dispersant of the present invention can be used after being premixed with hydraulic compounds such as cement, gypsum etc. and if necessary with aggregate. The premix can be used in self-leveling materials, grout for tunnels, spraying mortar, shrink-free materials, refractory, gypsum plaster etc. The hydraulic compounds include Portland cement, blast furnace cement, silica cement, fly ash cement, alumina cement, natural gypsum, gypsum byproducts, etc., preferably Portland cement, alumina cement and natural gypsum, more preferably Portland cement and alumina cement.

The powdery dispersant of the present invention is used in an amount of preferably 0.01 to 5 % by weight, more preferably 0.02 to 3 % by weight in terms of solid content in hydraulic compounds such as cement, gypsum etc.

[0024]

[Production Example 1]

A glass reaction vessel equipped with a thermometer, a stirrer, a dropping funnel, a nitrogen inlet pipe and a reflux condenser was charged with 202.2 parts by weight of water, and the atmosphere therein was replaced by nitrogen. Then, the vessel was heated to 80 °C in a nitrogen atmosphere, and 3 solutions, that is, a mixture of 570.7 parts by weight of 60 % methoxy polyethylene glycol monomethacrylate (monomer (a), $n = 75$) and 34.7 parts by weight of methacrylic acid, 62.9 parts by weight of 5 % aqueous 2-mercaptoethanol, and 68.8 parts by

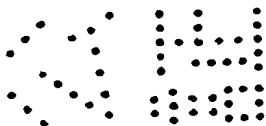


weight of 5 % aqueous ammonium persulfate, were added simultaneously added dropwise thereto over 90 minutes. Then, the mixture was aged at the same temperature for 1 hour, and then 23 parts by weight of 5 % aqueous ammonium persulfate was added dropwise thereto for 30 minutes and thereafter aged at the same temperature for 2 hours. The reaction solution was neutralized by adding 23.5 parts by weight of 48 % aqueous sodium hydroxide, and then 7.8 parts by weight of 35 % aqueous hydrogen peroxide was added thereto and the mixture was heated to 90 °C, kept at the same temperature for 1 hour, and cooled to give a copolymer having a weight average molecular weight of 33000 [Na salt (degree of neutralization of 70 %)] (Invented Product 4 in Table 4). The other similar copolymers having degrees of neutralization of 70 ± 10 %, shown in Table 1, were produced in an analogous manner.

[0025]

[Production Example 2]

The same glass reaction vessel as in Production Example 1 was charged with 248.5 parts by weight of water, and the atmosphere therein was replaced by nitrogen. Then, the vessel was heated to 80 °C in a nitrogen atmosphere, and 3 solutions, that is, a mixture of 502.2 parts by weight of 60 % methoxy polyethylene glycol monomethacrylate (monomer (a), $n = 120$), 41.5 parts by weight of methoxy polyethylene glycol monomethacrylate (monomer (a), $n = 9$) and 36 parts by weight of methacrylic acid, 39.2 parts by weight of 5 % aqueous 2-mercaptoethanol, and 76.2 parts by weight of 5 % aqueous



ammonium persulfate, were simultaneously added dropwise thereto over 90 minutes. Then, the mixture was aged at the same temperature for 1 hour, and then 20.3 parts by weight of 5 % aqueous ammonium persulfate were added dropwise thereto over 30 minutes and thereafter aged at the same temperature for 2 hours. The reaction solution was neutralized by adding 24.4 parts by weight of 48 % aqueous sodium hydroxide, and then 5 parts by weight of 35 % aqueous hydrogen peroxide was added thereto. The mixture was heated to 90 °C, kept at the same temperature for 1 hour, and cooled to give a copolymer having a weight average molecular weight of 68000 [Na salt (degree of neutralization of 70 %)] (Invented Product 15 in Table 4). The other similar copolymers having degrees of neutralization of 70 ± 10 %, shown in Table 1, were produced in an analogous manner.

[0026]

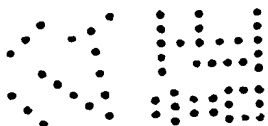
[Production Example 3]

A copolymer [Na salt (degree of neutralization of 70 %)] as Comparative Product 5 in Table 1 was produced in the same manner as in the method of producing a water-soluble vinyl copolymer described in JP-A No. 7-309656.

[0027]

[Production Example 4]

A copolymer [Na salt (degree of neutralization of 70 %)] as Invented Product 18 in Table 1 was produced in the same manner as in the production method described in the paragraph 0042 of JP-A 9-309756 except that sodium hydroxide was added in place of calcium hydroxide.



[0028]

Example 1

The copolymers shown in Table 1 were combined as shown in Table 2 to prepare dispersants which were then evaluated in the following manner. The results are shown in Table 2. Further, the n_m and M_a of each dispersant were measured in the following methods.

[0029]

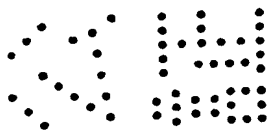
(A) n_m of the dispersant

The dispersant dissolved in water was dried under reduced pressure in a nitrogen atmosphere, dissolved at a concentration of 3 to 4 % in heavy water and measured by ^1H -NMR. From the integrated area of an alkoxy group (in this case, methoxy group) peak and the integrated area of an alkylene oxide group (in this case, ethylene oxide group) peak, the total number of H atoms in the ethylene oxide group was determined and then divided by the number of hydrogen atoms contained in one ethylene oxide group to give n_m of the dispersant. Measurement by ^1H -NMR was conducted using "UNITY-INOVA500" (500 MNHz) manufactured by Varian Co., Ltd. under the following conditions: the number of data points, 64000; the measurement range, 10000.0 Hz; the pulse width (45° pulse), 60 $\mu\text{sec.}$; the pulse delay time, 30 sec.; and the measurement temperature, 25.0°C.

[0030]

(B) M_a of the dispersant

The dispersant dissolved in water was dried at room temperature in a nitrogen atmosphere, dissolved in heavy water



and measured by ^1H -NMR (under the same conditions as described above). From an accumulated area (s) of an alkoxy group (in this case, methoxy group) peak and an accumulated area (S) of a main-chain alkyl group (in this case, methyl group) peak, $[(S - s)/S] \times 100$ was calculated to determine the ratio M_a of the monomer (a) to the monomer (b) in the entire dispersant.

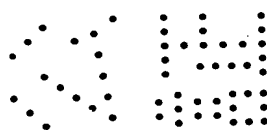
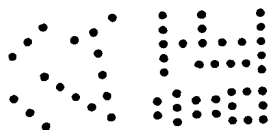
[0031]

(1-1) Dry-powdering properties

An aqueous solution of each dispersant in Table 1, whose concentration and amount were previously regulated so as to form a film of about 1 mm in thickness after drying, was placed in a flat vessel and dried at 105°C for 2 hours. From the dried dispersant film, a test specimen of 40 mm \times 15 mm was prepared and put between fingers at a site apart by about 1 cm from one end in the longer direction, and the test specimen was bent by bending force exerted from the other end. This test was conducted at a predetermined film temperature, and the behavior was observed and evaluated in the following criteria. "Capable of powdering" was given to a specimen broken by the bending force, and "Not capable of powdering" was given to a specimen simply bent without breakage. The temperature of the film was regulated by leaving it in a non-hygroscopic state in a thermostatic chamber at a predetermined temperature for 2 hours.

◎: Capable of powdering at 40°C

○~◎: Capable of powdering at 30°C , but liquefying or not capable of powdering at 40°C



○: Capable of powdering at 20 °C, but liquefying or not capable of powdering at 30 °C

△~○: Capable of powdering at 10 °C, but liquefying or not capable of powdering at 20 °C

△: Not capable of powdering at 10 °C

×: Liquefying at 10 °C

[0032]

(1-2) Pressure resistance

250 cm³ dispersant was charged into a polyethylene bag (volume: 250 cm³) and, in a sealed state, left at 20 °C with a loading of 1000 kgf/m². After 1 day and after 7 days, the degree of sifting through a 1410 μm sieve was measured and evaluated for pressure resistance under the following criteria.

◎: Degree of sifting of 95 % (exclusive) to 100 % (inclusive)

○~◎: Degree of sifting of 90 % to 95 %

○: Degree of sifting of 80 % to 90 %

△~○: Degree of sifting of 70 % to 80 %

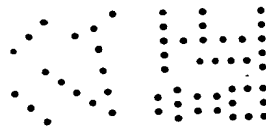
△: Degree of sifting of 50 % to 70 %

×: Degree of sifting of 50 % or less

[0033]

(1-3) Humidity resistance

50 g powdery dispersant (previously dried at 105 °C for 2 hours) was placed in a 300 ml beaker and left for 7 days in an open system in a thermostatic chamber at 25 °C under 40 % humidity, and the amount of absorbed water therein was determined from a change in the weight thereof, to evaluate humidity resistance under the following criteria.



- ◎: Water content of 2 % or less (solid content: 98 % or more)
○~◎: Water content of 2 % (exclusive) to 4 % (inclusive) (solid content: 96 % (inclusive) to 98 % (exclusive))
○: Water content of 4 % to 6 % (solid content: 94 % to 96 %)
△~○: Water content of 6 % to 8 % (solid content: 92 % to 94 %)
△: Water content of 8 % to 10 % (solid content: 90 % to 92 %)
×: Water content of more than 10 % (solid content: less than 90 %)

[0034]

(1-4) Pump transportability

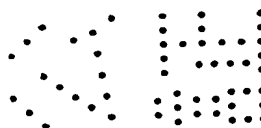
The viscosity of an aqueous solution of the dispersant (active ingredient: 40 % by weight) at 20 °C was measured with a Brookfield rotational viscometer, to evaluate pump transportability under the following criteria.

- ◎: Viscosity of 400 mPa's (inclusive) to 420 mPa's (exclusive)
○~◎: Viscosity of 420 mPa's to 450 mPa's
○: Viscosity of 450 mPa's to 500 mPa's
△~○: Viscosity of 500 mPa's to 600 mPa's
△: Viscosity of 600 mPa's to 700 mPa's
×: Viscosity of 700 mPa's or more

[0035]

Table 1

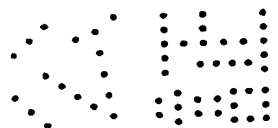
	Copolymer														Dispersant	
	monomer (a)						monomer (b)		Others							
	(a) — 1			(a) — 2			Type		Charge molar ratio		Other — 1		Other — 2		Mw	
	Type	Charge molar ratio	n	Type	Charge molar ratio	n					Type	Charge molar ratio	Type	Charge molar ratio		
Comparative products	1	MEPEG	20	10	—	—	MAA	80	—	—	—	—	39000	20.5	10.4	
	2	MEPEG	35	35	—	—	MAA	65	—	—	—	—	42000	34.8	36.0	
	3	MEPEG	45	45	—	—	MAA	55	—	—	—	—	40000	45.2	45.8	
	4	MEPEG	5	75	—	—	MAA	65	MSA	15	MAc	15	20000	5.1	74.1	
	5	MEPEG	5	75	MEPEG	10	MAA	65	MSA	15	MAc	5	19000	15.3	46.2	
	6	MEPEG	10	75	MEPEG	15	MAA	60	MSA	10	MAc	5	22000	25.3	35.5	
	7	MEPEG	5	120	MEPEG	20	MAA	75	—	—	—	—	35000	24.6	33.1	
	8	MEPEG	60	100	—	—	MAA	40	—	—	—	—	64000	61.0	101.1	
Invented Products	1	MEPEG	13	56	—	—	MAA	82	MSA	5	—	—	33000	13.2	55.4	
	2	MEPEG	13	56	—	—	MAA	87	—	—	—	—	32000	12.8	55.8	
	3	MEPEG	25	65	—	—	MAA	75	—	—	—	—	40000	24.5	64.7	
	4	MEPEG	20	75	—	—	MAA	80	—	—	—	—	33000	19.2	75.6	
	5	MEPEG	20	85	—	—	MAA	80	—	—	—	—	56000	20.0	84.6	
	6	MEPEG	20	100	—	—	MAA	80	—	—	—	—	62000	20.8	99.1	
	7	MEPEG	20	115	—	—	MAA	80	—	—	—	—	65000	20.2	114.6	
	8	MEPEG	20	120	—	—	MAA	80	—	—	—	—	66000	20.7	121.0	
	9	MEPEG	35	120	—	—	MAA	65	—	—	—	—	72000	34.8	119.1	
	10	MEPEG	15	130	—	—	MAA	85	—	—	—	—	63000	15.2	131.2	
	11	MEPEG	15	150	—	—	MAA	85	—	—	—	—	81000	15.3	148.9	
	12	MEPEG	30	90	—	—	MAA	70	—	—	—	—	41000	31.0	91.1	
	13	MEPEG	40	80	—	—	MAA	60	—	—	—	—	38000	40.3	80.5	
	14	MEPEG	45	70	—	—	MAA	55	—	—	—	—	42000	44.0	69.8	
	15	MEPEG	10	120	MEPEG	15	MAA	75	—	—	—	—	68000	24.6	52.9	
	16	MEPEG	15	90	MEPEG	15	MAA	60	—	—	—	—	64000	29.4	56.8	
	17	MEPEG	10	90	MEPEG	15	MAA	75	—	—	—	—	61000	24.1	71.8	
	18	METPEG	35	70	—	—	MA	65	—	—	—	—	55000	34.0	70.6	



[0036]

(Note) The meanings of the symbols in the table are shown below. Any copolymers in the table are sodium salts having degrees of neutralization of $70 \pm 10\%$. In Comparative Product 4, the ratio of the monomer (a) + monomer (b) to the total monomers was 87.2 % by weight; in Comparative Product 5, the ratio of the monomer (a) + monomer (b) to the total monomers was 93.7 % by weight; and in Comparative Product 6, the ratio of the monomer (a) + monomer (b) to the total monomers was 96.2 % by weight.

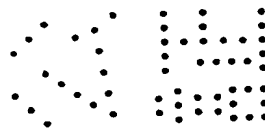
- MEPEG: methoxy polyethylene glycol monomethacrylate
- METPEG: methoxy polyethylene glycol monoallyl ether
- MAA: methacrylic acid
- MSA: methallyl sulfonic acid
- MAc: methyl acrylate
- MA: maleic anhydride
- Mw: weight average molecular weight (Note)



[0037]

Table 2

		Dry powdering	Pressure resistance		Humidity resistance	Pump transportability
			After 1 day	After 7 day		
Comparative products	1	×	—	—	—	—
	2	×	—	—	—	—
	3	×	—	—	—	—
	4	△	△	△	×	◎
	5	△	△	×	×	◎
	6	△	×	×	×	◎
	7	△	×	×	×	◎
	8	○	○	△~○	◎	×
Invented Products	1	△	△	△	△	◎
	2	△~○	△	×	△	◎
	3	○	○	△	△~○	◎
	4	○	○	△~○	△~○	◎
	5	○	◎	○	○	◎
	6	○	◎	○	○	◎
	7	○	◎	△~○	○	○~◎
	8	◎	◎	△~○	◎	○
	9	◎	◎	△~○	◎	○
	10	◎	◎	◎	○~◎	○
	11	◎	◎	◎	◎	△~○
	12	○	◎	○	○~◎	◎
	13	○	◎	○	◎	○~◎
	14	○	◎	○	◎	○~◎
	15	○	○	△	△~○	◎
	16	○	○	△~○	○	◎
	17	○	◎	○	○	◎
	18	○	◎	◎	○	◎



[0038]

As shown in Tables 1 and 2, Comparative Products 1 to 3 of a low dispersant n_M are poor in dry powdering; Comparative Product 4 of a high n_M , but a low M_a has an improvement in dry powdering, but is poor in humidity resistance; Comparative Products 5 to 7 of a low n_M on the average, though using monomers of a high n , are poor in pressure resistance and humidity resistance; and Comparative Product 8 of a high M_a is poor in pump transportability. On the other hand, Invented Products 1 to 18 are excellent in any items of dry powdering, pressure resistance, humidity resistance and pump transportability.

[0039]

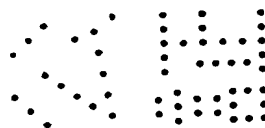
Example 4

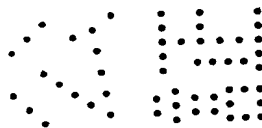
The dispersants were prepared in the combinations shown in Table 3 and evaluated in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 3.

[0040]

Table 3

	Dispersant						Dry powdering	Pressure resistance		Humidity resistance	Pump transport ability
	Copolymer	Weight-%	Copolymer	Weight-%	M _a (mole-%)	n _M		After 1 day	After 7 days		
comparative product	Comparative product 1	100	—	—	20.0	10.0	x	—	—	—	—
	Comparative product 3	100	—	—	45.0	45.0	x	—	—	—	—
Invented Products	Comparative product 1	50	Invented product 7	50	20.0	62.5	○	△	△	△	◎
	Comparative product 3	45	Invented product 4	55	31.3	75.3	○	○	○	○	◎





[0041]

Example 3

100 parts by weight of rapid-hardening Portland cement (Taiheiyo Cement Corp.), 100 parts by weight of fine aggregate [siliceous sand (a mixture of Nos. 3, 4 and 5, manufactured by Takeori Kogyo-sho)], 0.0025 part by weight of a thickener [Metrose (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)], 0.02 part by weight of a retarder [sodium citrate (special grade)], 5 parts by weight of an expansive material [Denka CSA (Denki Kagaku Kogyo)], 0.0015 part by weight of a foaming agent (metal aluminum powder), the powdery dispersant in Table 8 and an anti-foaming agent [Foamlex 797 (Nikka Chemical Co., Ltd.)] in an amount shown in Table 7 were mixed to produce a grout material. Water was added to the grout material, and the mixture was kneaded for 3 minutes with a hand mixer to give slurry. This slurry was used in the following evaluation. The results are shown in Table 4.

[0042]

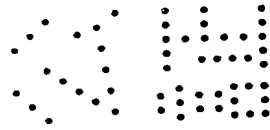
(3-1) Flowability

The dropping time (sec.) was measured by "PC Grout Test Method (JCSE-F531)" according to Japanese Society of Civil Engineering. However, the amount of the powdery dispersant added was regulated such that the flow value measured according to "JIS R 5201 Cement Physical Test Method" was $250 \text{ mm} \pm 10 \text{ mm}$.

[0043]

(3-2) Bleeding ratio

Determined by "PC Grout Test Method (Polyethylene Bag Method) (JCSE-F532)" according to Japanese Society of Civil



Engineering.

[0044]

(3-3) Expansivity

Determined by "PC Grout Test Method (Vessel Method)
(JCSE-F533)" according to Japanese Society of Civil
Engineering.

[0045]

(3-4) Compression strength

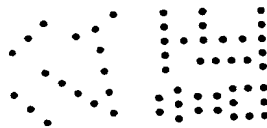
The material aged for 28 days was measured according to
"JIS R 5201 Cement Physical Test Method".

[0046]

Table 4

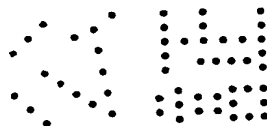
No.	Powdery dispersant						Dropping time (sec)				Bleeding ratio	Expansivity (%)	Compression Strength (N/mm ²)
	Copolymer	weight-%	Copolymer	weight-%	Anti-foaming agent (weight-%)	M _a (mole%)	η_M	Just after kneading	After 30 minutes	After 60 minutes	After 90 minutes		
3-1	Invented product 5	100	—	—	0.3	20.0	84.6	5.6	8.1	10.6	13.8	+0.82	57
3-2	Invented product 5	100	—	—	—	20.0	84.6	5.8	8.3	11.0	13.9	+0.83	51
3-3	Invented product 10	30	Invented product 2	70	0.3	14.2	77.3	5.8	7.8	10.2	13.2	+0.85	56
3-4	Invented product 15	100	—	—	0.3	24.6	52.9	5.5	7.5	10.0	12.9	+0.88	55
3-5	Invented product 18	100	—	—	0.3	34.0	70.6	5.2	7.0	9.6	11.5	+0.89	53
3-6	Comparative product 8	100	—	—	0.3	61.0	101.0	7.2	10.8	17.0	18.8	+0.81	51

The weight-% of the anti-foaming agent is weight-% relative to the total amount of the copolymer.



[0047]

As shown table 4, when the powdery dispersant of the present invention is used in mortar grout, mortar grout being excellent in flowability, bleeding ratio, expansivity and compression strength can be obtained. In particular, when an anti-foaming agent is used, compression strength is stabilized. For use in mortar grout, Na salts (Nos. 2-1 to 2-4) of copolymers derived from ester type monomers indicate a longer dropping time and a more stable separation resistance than those of a Na salt (No. 2-5) of a copolymer derived from ether type monomers. On the other hand, there is the case where the flowability of No. 2-6 (Comparative Product) is deteriorated due to thickening in excess.



[name of document] abstract

[Abstract]

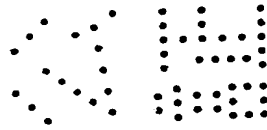
[Problems to be solved by the invention]

The present invention provides a powdery dispersant for hydraulic compositions, which is excellent in pumping before drying and in pressure resistance and humidity resistance.

[Means to solve the problem]

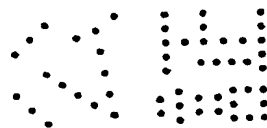
A powdery dispersant, which comprises one or more copolymers obtained by polymerizing a specific vinyl monomer (a) such as an ethylenically unsaturated carboxylic acid derivative having a polyoxyalkylene group with a specific vinyl monomer (b) such as (meth)acrylic acid etc., wherein the average number of C₂₋₄ oxyalkylene groups or oxystyrene groups added is 50 to 300, $(a)/[(a) + (b)] \times 100$ ranges from 10 to 50 (mole %), and at least a part of the copolymers are monovalent metal salts.

[Selected figure] None



Particulars of Applicant

Identification Number	[000000918]
1. Date of Changing	August 24, 1990
[Reasons of Changing]	New Registration
Address	14-10, Nihonbashi-Kayabacho 1-chome, Chuo-ku, Tokyo
Name	Kao Corporation



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-361125

出 願 人

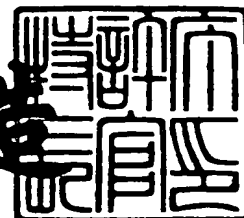
Applicant(s):

花王株式会社

2001年 6月20日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3058347

【書類名】 特許願

【整理番号】 100K0203

【提出日】 平成12年11月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C04B 24/32

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊1 3 3 4 花王株式会社研究所内

【氏名】 柴 大介

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊1 3 3 4 花王株式会社研究所内

【氏名】 代田 協一

【特許出願人】

【識別番号】 000000918

【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

【識別番号】 100063897

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 馨

【電話番号】 03(3663)7808

【選任した代理人】

【識別番号】 100076680

【弁理士】

【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087642

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 聡

【選任した代理人】

【識別番号】 100091845

整理番号=100K0203

提出日
特願2000-361125

平成12年11月28日
頁: 2/ 2

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

【選任した代理人】

【識別番号】 100098408

【弁理士】

【氏名又は名称】 義経 和昌

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010685

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

p00-946

整理番号=100KO203

提出日 平成12年11月28日
特願2000-301125

頁: 1/20

【書類名】 明細書

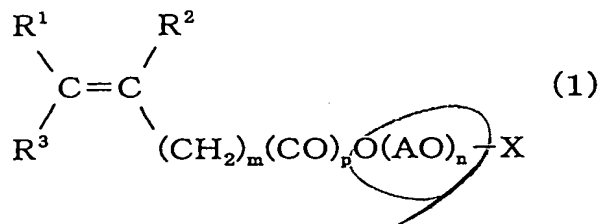
・【発明の名称】 水硬性組成物用粉末分散剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表されるビニル系単量体(a)の1種以上と下記一般式(2)で表されるビニル系単量体(b)の1種以上とを重合して得られる共重合体の一種以上を含有する水硬性組成物用の粉末分散剤であって、

該分散剤における炭素数2～4のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基の付加モル数の平均値が50～300であり、単量体(a)と単量体(b)の割合が(a) / [(a) + (b)] × 100 = 10～50 (モル%)であり、且つ前記共重合体の少なくとも一部が1価金属塩である粉末分散剤。

【化1】



〔式中、

R^1, R^2 : 水素原子又はメチル基

R^3 : 水素原子又は $-COO(AO)_nX$

m : 0～2の数

p : 0又は1の数

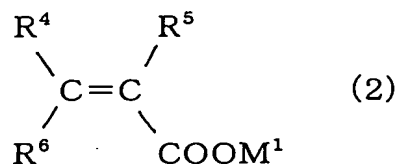
AO : 炭素数2～4のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基

n : 平均付加モル数であり2～300の数

X : 水素原子又は炭素数1～18のアルキル基

を表す。〕

【化2】



〔式中、

$\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ ：水素原子、メチル基又は $(\text{CH}_2)_{m1}\text{COOM}^2$ であり、 $(\text{CH}_2)_{m1}\text{COOM}^2$ は COOM^1 又は他の $(\text{CH}_2)_{m1}\text{COOM}^2$ と無水物を形成していてもよく、その場合、それらの基の M^1 、 M^2 は存在しない。

M^1 、 M^2 ：水素原子又は1価金属

$m1$ ：0～2の数

を表す。〕

【請求項2】 原料単量体中の単量体（a）と単量体（b）の合計の割合が98～100重量％である共重合体を含有する請求項1記載の粉末分散剤。

【請求項3】 請求項1又は2記載の粉末分散剤と水硬性化合物とを含有する水硬性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野】

本発明は、セメント、石膏等の水硬性化合物用、特にグラウトモルタル用途の粉末分散剤及びこれを含有する水硬性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

水硬性化合物用分散剤として、ポリカルボン酸系共重合体1価金属塩は、分散性が高いという利点を有し、通常液状品として使用されているが、更に利便性を高めるために、粉末状の分散剤とし、水硬性化合物や骨材等の粉体材料と予め混合（プレミックス）された製品が開発されている。例えば、特許2669761号には、液状のポリカルボン酸系共重合体と無機粉末を噴霧乾燥する方法が、特

開平9-309756号公報には、ポリアルキレングリコールアルケニルエーテルと無水マレイン酸との共重合体を多価金属塩にする方法が、特開2000-26145号公報には、アルキレンオキサイドの平均付加モル数が20～109の特定構造の（メタ）アクリレート系セメント分散剤を乾燥粉末化する方法が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

粉末分散剤は、長期保存安定性、すなわち使用されるまでに、包装内の圧力により凝着等を生じないこと（耐圧性）と、吸湿による凝着、分散性能劣化を生じないこと（耐湿性）が要求されるが、従来の特にポリカルボン酸系共重合体1価金属塩に係る粉末分散剤では、これら耐圧性及び耐湿性が未だ不十分である。また、乾燥粉末化を工業的に行う場合に、ポンプ輸送等支障がでない程度に原料水溶液の粘性が増大しないこと（ポンプ輸送性）が重要であり、更にグラウトモルタル用途に使用する場合は、混練直後の水硬性組成物が高い流動性と適度な分離抵抗性を有することが要求されるが、これらについても従来の粉末分散剤は不十分である。

【0004】

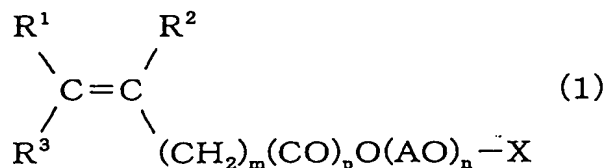
【課題を解決するための手段】

本発明は、下記一般式（1）で表されるビニル系単量体（a）の1種以上と下記一般式（2）で表されるビニル系単量体（b）の1種以上とを重合して得られる共重合体の一種以上を含有する水硬性組成物用の粉末分散剤であって、

該分散剤における炭素数2～4のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基の付加モル数の平均値が50～300であり、単量体（a）と単量体（b）の割合が $(a) / [(a) + (b)] \times 100 = 10 \sim 50$ （モル％）であり、且つ前記共重合体の少なくとも一部が1価金属塩である粉末分散剤、並びに該粉末分散剤と水硬性化合物とを含有する水硬性組成物に関する。

【0005】

【化3】



【0006】

〔式中、

R^1, R^2 : 水素原子又はメチル基

R^3 : 水素原子又は $-\text{COO}(\text{AO})_n\text{X}$

m : 0～2の数

p : 0又は1の数

AO : 炭素数2～4のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基

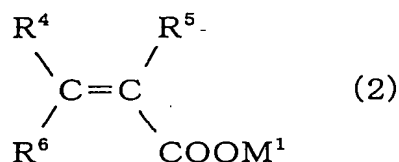
n : 平均付加モル数であり2～300の数

X : 水素原子又は炭素数1～18のアルキル基

を表す。〕

【0007】

【化4】



【0008】

〔式中、

$\text{R}^4 \sim \text{R}^6$: 同一でも異なっても良く、それぞれ水素原子、メチル基又は $(\text{CH}_2)_{m_1}\text{COOM}^2$ であり、 $(\text{CH}_2)_{m_1}\text{COOM}^2$ は COOM^1 又は他の $(\text{CH}_2)_{m_1}\text{COOM}^2$ と無水物を形成していてもよく、その場合、それらの基の M^1, M^2 は存在しない。

M^1 , M^2 : 水素原子又は1価金属

m_1 : 0～2の数

を表す。]

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明者等は、ポリカルボン酸系分散剤の耐圧性と耐湿性の両方をバランス良く発現させるために最も適した構造を決めることを試みた結果、分散剤中に存在する炭素数2～4のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基（以下、特定AOと表記する）の付加モル数と単量体（a）の共重合モル比 M_a （モル％）の関与が極めて大きいことを見出した。すなわち、耐圧性は特定AOの付加モル数が増大し M_a が減少する程良好となる傾向があり、一方、耐湿性は特定AOの付加モル数が増大し M_a が増大する程良好となる傾向があることを見出した。そして、耐圧性と耐湿性の両者がバランス良く発現する範囲として、分散剤中の特定AOの付加モル数の平均値 n_M を50～300、 M_a を10～50（モル％）と規定したものである。更に、この規定を満たす分散剤において、優れた分散性能を得るために、該共重合体の1価金属塩を使用することを定めたものである。以下、単量体（a）、（b）、共重合体等について説明する。

【0010】

<単量体（a）>

一般式（1）で表される単量体（a）としては、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリプロピレングリコール、メトキシポリブチレングリコール、メトキシポリスチレングリコール、エトキシポリエチレンポリプロピレングリコール等の片末端アルキル封鎖ポリアルキレングリコールと（メタ）アクリル酸、マレイン酸との（ハーフ）エステル化物や、3-メチルー3-ブテニルアルコール、（メタ）アリルアルコールとのエーテル化物、及び（メタ）アクリル酸、マレイン酸、3-メチルー3-ブテニルアルコール、（メタ）アリルアルコールへのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物が挙げられる。 R^3 は水素原子が好ましく、 p は1が好ましく、 m は0が好ましい。AOはオキシエチレン基が好ましい。単量体（a）としては、アルコキシ、特にはメトキシポリエチレング

リコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化物がより好ましい。なお、 n の異なる二種以上の単量体（ a ）を混合して用いてもよい。 n は5～200、特に8～150が好ましい。

【0011】

<単量体（ b ）>

また、一般式（2）で表される単量体（ b ）としては、（メタ）アクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸系単量体、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等のジカルボン酸系単量体、又はこれらの無水物もしくは1価金属塩、例えばアルカリ金属塩が好ましく、より好ましくは（メタ）アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、更に好ましくは（メタ）アクリル酸又はこれらのナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩である。

【0012】

<共重合体>

本発明の粉末状分散剤に用いられる共重合体は、上記単量体（ a ）及び（ b ）を用いて、公知の方法で製造することができる。単量体（ a ）、（ b ）は、それぞれ複数使用することができる。その製造法の例として、特開昭59-162163号公報、特開昭62-70250号公報、特開昭62-78137号公報、米国特許第4870120号、米国特許第5137945号等に例示の溶液重合法が挙げられる。即ち、適当な溶媒中で、上記ビニル系単量体（ a ）、（ b ）を上記の如き割合で組み合わせて重合させることによって製造可能である。例えば、水や炭素数1～4の低級アルコール中、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等の重合開始剤の存在下、必要ならば亜硫酸水素ナトリウムやメルカプトエタノール等を添加し、窒素雰囲気下50～100℃で0.5～10時間反応させればよい。

【0013】

なお、本発明の共重合体を製造するにあたり、更に、アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、スチレン、（メタ）アクリル酸アルキル（水酸基を有していてもよい炭素数1～12のもの）エステル、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ホスホエチルメタクリレート、スルホエチルメタクリレート等の共重

合可能な単量体を併用できるが、原料単量体中、単量体（a）と（b）を合計で98～100重量%含有することが好ましい。

【0014】

本発明の粉末状分散剤に用いられる共重合体の重量平均分子量〔ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法、ポリエチレングリコール換算、カラム：G4000PWXL+G2500PWXL（東ソー（株）製）、溶離液：0.2Mリン酸緩衝液／アセトニトリル＝7／3（体積比）〕は、分散性及び表面硬度の観点から、6千～100万の範囲が良く、1万～20万がより好ましく、5.5万～15万が更に好ましい。

【0015】

本発明の共重合体は、少なくとも一部が1価金属との塩を形成している。塩は、単量体に由来するものでも、共重合反応後に中和して形成されたものでもいずれでもよい。1価金属としては、アルカリ金属が好ましく、ナトリウムがより好ましい。また、中和度は40～100%、更に50～90%、特に50～80%が好ましい。

【0016】

本発明の粉末分散剤においては、前記 n_M や M_a が異なる共重合体を複数使用することができる。また、1価金属塩となっていない酸型の共重合体を適宜併用することもできる。

【0017】

<粉末分散剤>

得られた共重合体は、公知の方法で粉末化して分散剤に用いることができる。具体的には、噴霧乾燥法、薄膜乾燥法等が挙げられる。単量体（a）として n が110以上のものを用いた場合は、支持体上に、ポリカルボン酸系共重合体等の粘着性の薄膜を形成し、該薄膜の粘着性を低減させ、該薄膜を粉体化することが好ましい。また製造時に要すれば有機化合物及び／または無機化合物を担体として粉末化することも可能であるが、これらの担体を使用しない方が好ましい。有機化合物としては高分子化合物が好ましく、無機化合物としては高炉スラグ、珪砂、珪石粉末、フライアッシュ、炭酸カルシウムが好ましい。担体を用いる場合

は、最終的に得られる粉末状分散剤中の量が、１～８０重量％、特に５～３０重量％となるように用いるのが好ましい。

【００１８】

本発明の粉末分散剤中の特定ＡＯの付加モル数の平均値 n_M は５０～３００であり、耐圧性、耐湿性の点から、 n_M は６０以上、更に７０以上、より更に７５以上、特に８０以上が好ましい。また、共重合体の製造時のポンプ輸送性や耐圧性の点から、 n_M は１５０以下、更に１３０以下、より更に１１５以下、特に１００以下が好ましい。

【００１９】

また、本発明の粉末分散剤中の全単量体（ａ）と全単量体（ｂ）の割合 M_a は、 $(a) / [(a) + (b)] \times 100 = 10 \sim 50$ モル％であり、粉末乾燥性及び耐湿性の点から、好ましくは１５モル％以上、より好ましくは２０モル％以上である。また、耐圧性の点から、好ましくは４５モル％以下である。

【００２０】

ここで、 n_M 及び M_a は、単量体（ａ）、（ｂ）の仕込み比率から算出することもできるが、最終分散剤の $^1\text{H-NMR}$ を測定することにより求めることができる。本発明では、 $^1\text{H-NMR}$ を測定して求めた n_M 及び M_a を分散剤の値として採用する。なお、分子設計する際には、単量体（ａ）として、 n が異なる２種以上の単量体を用いる場合、 n_M は、 $\sum [\text{付加モル数 } j \times \text{付加モル数 } j \text{ の単量体 (a) のモル\%}] / \sum [\text{付加モル数 } j \text{ の単量体 (a) のモル\%}]$ により算出される値を目安にすることができる。

【００２１】

本発明の粉末状分散剤には、消泡性の観点から、消泡剤を添加することが望ましく、消泡剤としては、メタノール、エタノール等の低級アルコール系、ジメチルシリコーンオイル、フルオロシリコーンオイル等のシリコーン系、鉱物油と界面活性剤の配合品等の鉱物油系、リン酸トリブチル等のリン酸エステル、オレイン酸、ソルビタンオレイン酸モノエステル、ソルビタンオレイン酸モノエステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリエチレン／ポリプロピレングリコール脂肪酸エステル等の脂肪酸又はそのエステル系、ポリプロピレングリコー

ル、ポリエチレン／ポリプロピレングリコールアルキルエーテル等のノニオン系が挙げられる。好ましくは、脂肪酸又はそのエステル系であり、更に好ましくはポリエチレン／ポリプロピレングリコール脂肪酸エステルである。消泡剤の添加量は粉末状分散剤中に0.01～10重量％が好ましく、0.05～5重量％が更に好ましく、0.1～3重量％が特に好ましい。

【0022】

本発明の粉末状分散剤は、実用における水溶解性の観点から、粒子径が500 μ m以下のものを50～100重量％含有することが望ましく、より好ましくは70～100重量％、更に好ましくは90～100重量％である。

【0023】

本発明の粉末状分散剤は、セメント、石膏等の水硬性化合物、必要に応じさらに骨材とプレミックスして使用することができる。該プレミックスは、セルフレベリング材、トンネル用グラウト、吹き付けモルタル、無収縮材、耐火物、石膏プラスター等に使用出来る。水硬性化合物としては、ポルトランドセメント、高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント、アルミナセメント、天然石膏、副成石膏等が挙げられる。好ましくは、ポルトランドセメント、アルミナセメント、天然石膏であり、更に好ましくはポルトランドセメント、アルミナセメントである。

本発明の粉末状分散剤は、セメント、石膏等の水硬性化合物に対して固形分で0.01～5重量％が好ましく、0.02～3重量％が更に好ましい。

【0024】

【実施例】

製造例 5

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、水202.2重量部を仕込み窒素置換を行った。続いて窒素雰囲気下で80℃まで昇温した後、60％－メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（単量体（a）、 $n=75$ ）水溶液570.7重量部、メタクリル酸34.7重量部を混合した液と、5％－2－メルカプトエタノール水溶液62.9重量部と、5％－過硫酸アンモニウム水溶液68.8重量部の3液を同時に滴下

し、3液とも90分かけて滴下を終了させた。次に同温で1時間熟成した後、5%-過硫酸アンモニウム水溶液23重量部を30分かけて滴下し、滴下後同温で2時間熟成させた。更に、48%-水酸化ナトリウム水溶液23.5重量部を加えて中和した後、35%-過酸化水素水7.8重量部を添加し90℃まで昇温し同温にて1時間保持した後、冷却し重量平均分子量33000の共重合体〔Na塩（中和度70%）〕（表1中の本発明品4）を得た。表1中の他の類似する共重合体もこれに準じて中和度70±10%で製造した。

【0025】

製造例~~2~~6

製造例1と同様のガラス製反応容器に、水248.5重量部を仕込み窒素置換を行った。続いて窒素雰囲気下で80℃まで昇温した後、60%-メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（単量体（a）、n=120）水溶液502.2重量部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（単量体（a）、n=9）41.5重量部、メタクリル酸36重量部を混合した液と、5%-2-メルカプトエタノール水溶液39.2重量部と、5%-過硫酸アンモニウム水溶液76.2重量部の3液を同時に滴下し、3液とも90分かけて滴下を終了させた。次に同温で1時間熟成した後、5%-過硫酸アンモニウム水溶液20.3重量部を30分かけて滴下し、滴下後同温で2時間熟成させた。更に、48%-水酸化ナトリウム水溶液24.4重量部を加えて中和した後、35%-過酸化水素水5重量部を添加し90℃まで昇温し同温にて1時間保持した後、冷却し重量平均分子量68000の共重合体〔Na塩（中和度70%）〕（表1中の本発明品15）を得た。表1中の他の類似する共重合体もこれに準じて中和度70±10%で製造した。

【0026】

製造例~~7~~7

特開平7-309656号公報の水溶性ビニル共重合体の製造方法に準じて表1の比較品5の共重合体〔Na塩（中和度70%）〕を製造した。

【0027】

製造例~~8~~8

特開平9-309756号公報の段落0042記載の製造方法に準じ、ただし水酸化カルシウムに代えて水酸化ナトリウムを添加して、表1の本発明品18の共重合体〔Na塩（中和度70％）〕を製造した。

【0028】

実施例13

表1に示す共重合体を分散剤として用い、以下の評価を行った。結果を表2に示す。また、分散剤の n_M 及び M_a を以下の方法で測定した。

【0029】

(A) 分散剤の n_M

水に溶解した分散剤を窒素雰囲気中で減圧乾燥したものを、3～4％の濃度で重水に溶解し、 $^1\text{H-NMR}$ を測定する。アルコキシ基（この場合はメトキシ基）のピークの積分値とアルキレンオキサイド基（この場合はエチレンオキサイド基）のピークの積分値とから、エチレンオキサイド基のHの総数を求め、エチレンオキサイド基1個に含まれる水素原子の数で除した値を分散剤の n_M とする。なお、 $^1\text{H-NMR}$ の測定は、Varian社製「UNITY-INOVA500」（500MHz）を用い、データポイント数64000、測定範囲10000.0Hz、パルス幅（45°パルス）60 μsec 、パルス遅延時間30sec、測定温度25.0の条件で行った。

【0030】

(B) 分散剤の M_a

水に溶解した分散剤を窒素雰囲気中で室温乾燥したものを重水に溶解し、 $^1\text{H-NMR}$ を測定する（条件は上記と同じ）。アルコキシ基（この場合はメトキシ基）のピークの積分値 s と主鎖のアルキル基（この場合はメチル基）のピークの積分値 S とから、 $[(S-s)/S] \times 100$ を計算し、分散剤全体の単量体（a）と単量体（b）の割合 M_a を求める。

【0031】

(1-1) 乾燥粉末性

表1の分散剤の水溶液を、乾燥後の膜厚が約1mmとなるように濃度及び量を調整して平坦な容器に入れ、105℃で2時間乾燥する。乾燥した分散剤薄膜が

ら40mm×15mmの試験片を作製し、長手方向の一端から約1cmの箇所を指で挟み、他端から手で曲げ力を加える。この試験を所定の薄膜温度で実施し、その際の挙動を観察し、下記の基準で評価した。その際、この曲げ力で破断するものを「粉末化可能」とし、破断せずに単に曲がるものは「粉末化不能」とした。また、薄膜の温度調整は、吸湿しない状態で所定温度の恒温室に2時間放置することで行った。

◎：40℃で粉末化可能

○～◎：30℃で粉末化可能であるが、40℃で液状もしくは粉末化不能

○：20℃で粉末化可能であるが、30℃で液状もしくは粉末化不能

△～○：10℃で粉末化可能であるが、20℃で液状もしくは粉末化不能

△：10℃で粉末化不能

×：10℃で液状。

【0032】

(1-2) 耐圧性

分散剤をポリエチレン製の袋（容量250cm³）に250cm³充填し、密封した状態で1000kgf/m²の荷重をかけた状態で、20℃で放置した。1日後及び7日後に1410μm篩通過率を測定し、下記の基準で耐圧性を評価した。

◎：篩通過率95%超100%以下

○～◎：篩通過率90%超95%以下

○：篩通過率80%超90%以下

△～○：篩通過率70%超80%以下

△：篩通過率50%超70%以下

×：篩通過率50%以下。

【0033】

(1-3) 耐湿性

300mlビーカーに粉末分散剤（予め105℃で2時間乾燥済のもの）50gを入れ、温度25℃、湿度40%の恒温室内に開放系にて7日間放置し、重量変化から吸湿水分量を求め、以下の基準で耐湿性を評価した。

◎：水分量2%以下（固形分率98%以上）

○～◎：水分量2%超4%以下（固形分率96%以上98%未満）

○：水分量4%超6%以下（固形分率94%以上96%未満）

△～○：水分量6%超8%以下（固形分率92%以上94%未満）

△：水分量8%超10%以下（固形分率90%以上92%未満）

×：水分量10%超（固形分率90%未満）。

【0034】

（1－4）ポンプ輸送性

分散剤の水溶液（有効成分40重量%）の20℃の粘度を、B型回転粘度計を用いて測定し、以下の基準でポンプ輸送性を評価した。

◎：粘度400mPa・s以上420mPa・s未満

○～◎：粘度420mPa・s以上450mPa・s未満

○：粘度450mPa・s以上500mPa・s未満

△～○：粘度500mPa・s以上600mPa・s未満

△：粘度600mPa・s以上700mPa・s未満

×：粘度700mPa・s以上。

【0035】

【表1】4

	共重合体														分散剤	
	単量体(a)						単量体(b)		その他							
	(a)-1			(a)-2			種類	仕込 モル比	その他-1		その他-2		Mw	M _a (モル%)	r _M	
	種類	仕込 モル比	n	種類	仕込 モル比	n			種類	仕込 モル比	種類	仕込 モル比				
	比較品	1	MEPEG	20	10	—	—	MAA	80	—	—	—	—	39000	20.5	10.4
2	MEPEG	35	35	—	—	—	MAA	65	—	—	—	—	42000	34.8	36.0	
3	MEPEG	45	45	—	—	—	MAA	55	—	—	—	—	40000	45.2	45.8	
4	MEPEG	5	75	—	—	—	MAA	65	MSA	15	MAC	15	20000	5.1	74.1	
5	MEPEG	5	75	MEPEG	10	30	MAA	65	MSA	15	MAC	5	19000	15.3	46.2	
6	MEPEG	10	75	MEPEG	15	8	MAA	60	MSA	10	MAC	5	22000	25.3	35.5	
7	MEPEG	5	120	MEPEG	20	10	MAA	75	—	—	—	—	35000	24.6	33.1	
8	MEPEG	60	100	—	—	—	MAA	40	—	—	—	—	64000	61.0	101.1	
本発明品	1	MEPEG	13	56	—	—	MAA	82	MSA	5	—	—	33000	13.2	55.4	
	2	MEPEG	13	56	—	—	MAA	87	—	—	—	—	32000	12.8	55.8	
	3	MEPEG	25	65	—	—	MAA	75	—	—	—	—	40000	24.5	64.7	
	4	MEPEG	20	75	—	—	MAA	80	—	—	—	—	33000	19.2	75.6	
	5	MEPEG	20	85	—	—	MAA	80	—	—	—	—	56000	20.0	84.6	
	6	MEPEG	20	100	—	—	MAA	80	—	—	—	—	62000	20.8	99.1	
	7	MEPEG	20	115	—	—	MAA	80	—	—	—	—	65000	20.2	114.6	
	8	MEPEG	20	120	—	—	MAA	80	—	—	—	—	66000	20.7	121.0	
	9	MEPEG	35	120	—	—	MAA	65	—	—	—	—	72000	34.8	119.1	
	10	MEPEG	15	130	—	—	MAA	85	—	—	—	—	63000	15.2	131.2	
	11	MEPEG	15	150	—	—	MAA	85	—	—	—	—	81000	15.3	148.9	
	12	MEPEG	30	90	—	—	MAA	70	—	—	—	—	41000	31.0	91.1	
	13	MEPEG	40	80	—	—	MAA	60	—	—	—	—	38000	40.3	80.5	
	14	MEPEG	45	70	—	—	MAA	55	—	—	—	—	42000	44.0	69.8	
	15	MEPEG	10	120	MEPEG	15	9	MAA	75	—	—	—	68000	24.6	52.9	
	16	MEPEG	15	90	MEPEG	15	25	MAA	60	—	—	—	64000	29.4	56.8	
	17	MEPEG	10	90	MEPEG	15	60	MAA	75	—	—	—	61000	24.1	71.8	
	18	METPEG	35	70	—	—	—	MA	65	—	—	—	55000	34.0	70.6	

【0036】

(注) 表中の記号は以下の通りである。また表中の共重合体は、全て中和度70±10%のナトリウム塩である。また、比較品4は全単量体中、単量体(a)+単量体(b)が87.2重量%であり、比較品5は全単量体中、単量体(a)+単量体(b)が93.7重量%であり、比較品6は全単量体中、単量体(a)+

単量体 (b) が 96.2 重量%であった。

- ・ MEPEG : メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート
- ・ METPEG : メトキシポリエチレングリコールモノアリルエーテル
- ・ MAA : メタクリル酸
- ・ MSA : メタリルスルホン酸
- ・ MAc : メチルアクリレート
- ・ MA : 無水マレイン酸
- ・ Mw : 重量平均分子量。

【0037】

【表2】

		乾燥粉末性	耐圧性		耐湿性	ポンプ輸送性
			1日後	7日後		
比較品	1	×	—	—	—	—
	2	×	—	—	—	—
	3	×	—	—	—	—
	4	△	△	△	×	◎
	5	△	△	×	×	◎
	6	△	×	×	×	◎
	7	△	×	×	×	◎
	8	○	○	△～○	◎	×
本発明品	1	△	△	△	△	◎
	2	△～○	△	×	△	◎
	3	○	○	△	△～○	◎
	4	○	○	△～○	△～○	◎
	5	○	◎	○	○	◎
	6	○	◎	○	○	◎
	7	○	◎	△～○	○	○～◎
	8	◎	◎	△～○	◎	○
	9	◎	◎	△～○	◎	○
	10	◎	◎	◎	○～◎	○
	11	◎	◎	◎	◎	△～○
	12	○	◎	○	○～◎	◎
	13	○	◎	○	◎	○～◎
	14	○	◎	○	◎	○～◎
	15	○	○	△	△～○	◎
	16	○	○	△～○	○	◎
	17	○	◎	○	○	◎
	18	○	◎	◎	○	◎

【0038】

表1、2に示されるように、分散剤の n_M が小さい比較品1～3は乾燥粉末性が悪く、 n_M が大きい M_a が小さい比較品4は乾燥粉末性は向上するが耐湿性が悪く、 n の大きい単量体を用いているが平均すると n_M が小さい比較品5～7は耐圧性、耐湿性が悪く、 M_a が大きい比較品8はポンプ輸送性が悪い。一方、本発明品1～18では、乾燥粉末性、耐圧性、耐湿性及びポンプ輸送性の何れにお

いても良好である。

【0039】

実施例2⁴

表3⁶の組み合わせで分散剤を調製し、実施例1と同様の評価を行った。結果を表3⁶に示す。

【0040】

【表3】⁶

	分散剤						乾燥 粉末性	耐圧性		耐湿性	ポンプ 輸送性
	共重合体	重量%	共重合体	重量%	M ₀ (モル%)	n _M		1日後	7日後		
比較品	比較品1	100	—	—	20.0	10.0	×	—	—	—	—
	比較品3	100	—	—	45.0	45.0	×	—	—	—	—
本発明品	比較品1	50	本発明品7	50	20.0	62.5	○	△	△	△	◎
	比較品3	45	本発明品4	55	31.3	75.3	○	○	○	○	◎

【0041】

実施例 5

早強ポルトランドセメント（太平洋セメント（株）製）100重量部、細骨材〔珪砂（3，4，5号混合、竹折砒業所製）〕100重量部、増粘剤〔メトローズ（信越化学（株）製）〕0.0025重量部、遅延剤〔クエン酸ナトリウム（試薬特級）〕0.02重量部、膨張材〔デンカCSA（電気化学工業（株）製）〕5重量部及び発泡剤（金属アルミニウム粉）0.0015重量部、表4の粉末分散剤及び表4に示す量の消泡剤〔フォームレックス797（日華化学（株）製）〕を混合し、グラウト材を製造した。グラウト材に水を添加し、ハンドミキサーで3分間混練することにより、スラリーを得た。このスラリーを用いて、以下の評価を行った。結果を表4に示す。

【0042】

（3－1）流動性

土木学会規準「PCグラウト試験方法（JCSE-F531）」に準じてJ14ロートからの流下時間（秒）を測定した。ただし、「JIS R 5201セメントの物理試験方法」に準じて測定されたフロー値が、250mm±10mmとなるように、粉末分散剤の添加率を調整して、行った。

【0043】

（3－2）ブリーディング率

土木学会規準「PCグラウト試験方法（ポリエチレン袋方法）（JCSE-F532）」に準じて測定した。

【0044】

（3－3）膨張率

土木学会規準「PCグラウト試験方法（容器方法）（JCSE-F533）」に準じて測定した。

【0045】

（3－4）圧縮強度

「JIS R 5201セメントの物理試験方法」に準じて、材齢28日で測定

した。

【0046】

【表4】

No.	粉末分散剤						流下時間(秒)				膨張率 (%)	圧縮強度 (N/mm ²)	
	共重合体	重量%	共重合体	重量%	消泡剤 (重量%)	M _a (モル%)	η _M	混練 直後	30分後	60分後			90分後
3-1	本発明品5	100	—	—	0.3	20.0	84.6	5.6	8.1	10.6	13.8	+0.82	57
3-2	本発明品5	100	—	—	—	20.0	84.6	5.8	8.3	11.0	13.9	+0.83	51
3-3	本発明品10	30	本発明品2	70	0.3	14.2	77.3	5.8	7.8	10.2	13.2	+0.85	56
3-4	本発明品15	100	—	—	0.3	24.6	52.9	5.5	7.5	10.0	12.9	+0.88	55
3-5	本発明品18	100	—	—	0.3	34.0	70.6	5.2	7.0	9.6	11.5	+0.89	53
3-6	比較品8	100	—	—	0.3	61.0	101.0	7.2	10.8	17.0	18.8	+0.81	51

消泡剤の重量%は、共重合体の総量に対する重量%である。

【0047】

表4に示されるように、本発明の粉末分散剤をモルタルグラウト用途に使用すると、流動性、ブリーディング率、膨張率、圧縮強度が良好なものが得られる。特に、消泡剤を使用すると、圧縮強度が安定する。また、モルタルグラウト用途では、エステル系単量体由来の共重合体のNa塩（No. 3-1～3-4）の方が、エーテル系単量体由来の共重合体のNa塩（No. 3-5）より流下時間が大きく、分離抵抗性はより安定している。一方、No. 3-6（比較品）は、過度の増粘により、流動性が低下する場合がある。

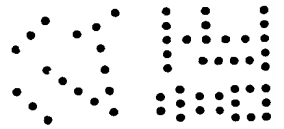
【書類名】 要約書

- 【要約】

【課題】 乾燥前のポンプ輸送性に優れ、且つ耐圧性、耐湿性に優れた粉末分散剤を提供する。

【解決手段】 ポリオキシアルキレン基を有するエチレン系不飽和カルボン酸誘導体等の特定のビニル系単量体（a）と、（メタ）アクリル酸等の特定のビニル系単量体（b）とを重合して得られる共重合体を含有し、炭素数2～4のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基の付加モル数の平均値が50～300であり、単量体（a）と単量体（b）の割合が $(a) / [(a) + (b)] \times 100 = 10 \sim 50$ （モル％）であり、且つ前記共重合体の少なくとも一部が1価金属塩である粉末分散剤。

【選択図】 なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日	1990年 8月24日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
氏 名	花王株式会社